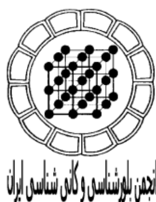
مجله بلورشناسی و کانی شناسی ایران



مقاله پژوهشی

سال سی و یکم، شمارهٔ چهارم، زمستان ۱۴۰۲، از صفحهٔ ۷۷۱ تا ۷۷۶

سنتز و بررسی ساختار بلوری ترکیب سوپرامولکولی هسته-پوسته از نانوخوشه پلی‌اکسووانادات

فائزه مقضی*، فرنام زمانی فروشانی، ژانت سلیمان نژاد*

گروه شیمی معدنی، دانشکده شیمی، دانشکدگان علوم، دانشگاه تهران، تهران، ایران

(دریافت مقاله: ۱۴۰۲/۱/۱۹، نسخه نهایی: ۱۴۰۲/۴/۱۰)

چکیده: ترکیب سوپرامولکولی از وانادیوم (V) با فرمول $[(CH_3)_2NH_2]_4[V_{16}O_{42}](SO_4).2(O)$ [حلال+] (ترکیب **۱**) در سامانه بلوری چارگوشی، گروه فضایی $P4_2/nnm$ با دو مولکول در هر یاخته یکه (Z=۲) متبلور شد. مقدار R نهایی ترکیب **۱** برای ۲۲۱۴ بازتاب مستقل برابر با ۰٫۰۴۸ است. واحد بی‌تقارنی این ترکیب شامل نیمی از کاتیون دی‌متیل‌آمونیوم، یک چهارم آنیون سولفات، بخشی از خوشه وانادیوم و مولکول‌های آب است. در ساختار سوپرامولکولی ترکیب **۱**، هر کاتیون دی‌متیل‌آمونیوم از طریق پیوندهای هیدروژنی بین دو خوشه پلی‌اکسووانادات پل شده است و آنیون‌های سولفات نقشی کلیدی دارند، زیرا ساختار سوپرامولکولی چارگوشی در راستای این آنیون‌ها گسترش می‌یابد.

واژه‌های کلیدی: *شیمی سوپرامولکولی؛ وانادیوم؛ پلی‌اکسووانادات؛ ساختار بلوری.*

مقدمه

شیمی فرادره‌ای (سوپرامولکولی) در مورد سامانه‌هایی شامل دو یا چند مولکول یا یون است و با هدف درک ویژگی‌های این انبوهه‌های مولکولی تعریف می‌شود. در شیمی فرادره‌ای به گستره‌ی فرامولکولی از شیمی پرداخته می‌شود و تمرکز بر سامانه‌های شیمیایی شامل چند جزء با زیر واحدهای مولکولی است [۱، ۲].

مهندسی بلور علم نظم بخشیدن به تبلور گونه‌های شیمیایی است. درک هدفمند ارتباط میان شکل مولکول، تقارن و ماهیت نیروهای بین مولکولی کلید طراحی موفق مواد بلورین است. توانایی در طراحی ساختار بلوری تا حد بسیاری وابسته به نگرش فرادره‌ای به ساختار بلوری به عنوان ترکیبی از تعداد زیادی برهم‌کنش‌های غیرکووالانسی با قدرت‌های متفاوت است [۳-۷]. دو شاخه مجزا از مهندسی بلور معدنی که با اصول طراحی سر و کار دارند جامدات آلی و جامدات معدنی هستند. ترکیب‌های کوئوردیناسیونی و پلی‌اکسومتالات‌ها سهم عمده‌ای از مهندسی بلور معدنی دارند [۸].

در ۲۰ سال گذشته، تعداد پژوهش‌هایی که پلی اکسومتالات‌ها را با فعالیت‌های ضد سرطانی، ضد باکتریایی و ضد ویروسی توصیف می‌کنند، در حال افزایش است [۹]. پلی‌اکسومتالات‌ها اکسو خوشه‌هایی از یون‌های فلزهای واسط چون تنگستن، مولیبدن و وانادیوم، هستند که ساختارهای متنوعی با طیف وسیعی از کاربردها، از علوم محیطی تا علوم پزشکی را تشکیل می‌دهند [۱۰-۱۲]. طی سال‌ها، پلی‌اکسومتالات‌ها ویژگی‌های مفیدی در درمان سرطان نشان داده‌اند و حتی برای شیمی‌درمانی غده‌های جامد (برای مثال در سرطان معده و سرطان پانکراس) [۱۳] و همچنین در برابر ویروس‌ها (چون ویروس هرپس سیمپلکس، ویروس نقص ایمنی انسانی، آنفولانزا، سندرم حاد تنفسی شدید، و باکتری‌های مقاوم به دارو مانند استافیلوکوکوس اورئوس مقاوم به متی‌سیلین و مقاوم به وانکومایسین استافیلوکوکوس‌اورئوس) [۱۴] مجوز استفاده داشته‌اند.

ترکیب‌های کوئوردیناسیونی وانادیوم که به انواع لیگاندهای آلی از طریق گروه‌های عاملی O، N یا S کوئوردینه می‌شوند،

*نویسنده مسئول، تلفن: ۰۲۱۶۶۴۹۵۲۹۱، نمابر: ۰۲۱۶۶۹۷۲۰۷۴، پست الکترونیکی: faeze.moghzi@ut.ac.ir ، jsoleimannejad@ut.ac.ir

[DOI: 10.61186/ijcm.31.4.771]

به دلیل توانایی دارویی آن‌ها در درمان دیابت، سرطان، بیماری‌های انگلی، عفونت‌های باکتریایی و ویروسی، اختلال‌های قلبی-عروقی و آسیب‌های ستون فقرات بسیار مورد توجه بوده‌اند [۱۵]. در خانواده پلی‌اکسووانادات‌ها، آنیون‌ها از اجزای چاروجهی $\{VO_4\}$ یا هرمی مربعی $\{VO_5\}$، و یا هشت وجهی $\{VO_6\}$ برای تولید الیگومرهای کوچک یا پلی‌اکسووانادات‌های بزرگ‌تر تشکیل شده‌اند. پلی‌اکسووانادات‌ها اگرچه به طور کلی دربردارنده وانادیوم با حالت اکسایشی ۵+ هستند، به تازگی با هر دو حالت اکسایش V(IV) و V(V) نیز گزارش شده‌اند [۱۶]. با توجه به کاربردهای گسترده خوشه‌های وانادیوم و ساختارهای هیبریدی آن‌ها در زمینه‌های مختلف به ویژه در سامانه‌های زیستی، ساختار قفسی شکل هسته-پوسته‌ی جدیدی با فرمول $[(CH_3)_2NH_2]_4[V_{16}O_{42}]$[حلال+] $(SO_4).2(O)$ سنتر و ساختار بلوری آن به روش پراش پرتو ایکس تک بلور تعیین شد.

روش آزمایش

همه مواد مورد نیاز در این پژوهش شامل وانادیل سولفات پنج آبه، ۳،۲-پیرازین دی‌کربوکسیلیک اسید و حلال دی متیل فرمامید (DMF) از شرکت سیگما-آلدریچ تهیه شدند و بدون هیچ خالص‌سازی استفاده گردیدند. ترکیب **۱** از واکنش نمک $VOSO_4.5H_2O$ با لیگاند ۳،۲-پیرازین دی‌کربوکسیلیک اسید با نسبت مولی ۲:۱ به روش حلال گرمایی سنتز شد. به این منظور، محلولی از ۳،۲-پیرازین دی‌کربوکسیلیک اسید (mg ۱۶۸، mmol ۲) در ۱۰ میلی‌لیتر DMF به مدت ۱۰ دقیقه تقطیر شد. سپس نمک $VOSO_4.5H_2O$ (mg ۲۵۰، mmol ۱) به محلول درون بالن اضافه شد و برای یک ساعت دیگر همزده شد. محلول پایانی به ظرف اتوکلاو منتقل و به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۲۰ ^oC قرار داده شد. پس از سرد شدن تک بلورهای نارنجی از محلول واکنش جدا شد (بازده ۵۱٪).

الگوی پراش پرتو ایکس با پراش سنج PANalytical X'Pert Pro با پرتو مس CuKα (λ = 1.5418 Å) و آشکارساز X'Celerator در گستره زاویه‌ای ۵۰°-۵=۲θ به دست آمد. داده‌های XRD تک بلور با پراش‌سنج KUMA KM4 و تابش لامپ Mo Kα جمع آوری شد.

بحث و بررسی

ساختار بلورهای چاروجهی ترکیب **۱** به روش بلورنگاری با پراش پرتو ایکس تک بلور تعیین شد. ترکیب **۱** در سامانه بلوری چارگوشی با گروه فضایی $P4_2/nnm$ متبلور شده است. اندازه یاخته یکه و سایر داده‌های بلورنگاری ترکیب **۱** در جدول ۱ آورده شده است. مقدار R نهایی این سامانه بلوری به ازای ۲۲۱۴ بازتاب مستقل برابر با ۰٫۰۴۸ است. ساختار مولکولی و واحد بی‌تقارنی این ترکیب در شکل ۱ نشان داده شده است. بررسی‌های بلورنگاری ترکیب **۱** نشان می‌دهد که واحد بی-تقارنی شامل بخشی از خوشه وانادیوم (شکل ۱ ب؛ گفتنی است که اتم های مشخص شده به طور کامل در واحد بی تقارن قرار ندارند و به دلیل حضور هر یک بر عناصر تقارنی متفاوت شامل صفحه آینه‌ای، صفحه لغزش، محورهای دوران محض ۴ و ۲، سهم حضور مشخص نشده است)، نیمی از کاتیون دی‌متیل‌آمونیوم که در اثر آبکافت حلال DMF در آب و دمای بالا تشکیل شده‌اند، یک چهارم آنیون سولفات و مولکول آب است.

در ساختار مولکولی ترکیب **۱**، درون حفره‌های $[V_{16}O_{42}]^{4-}$ گروه‌های سولفات آزاد وجود دارند. مجموع بار منفی $[V_{16}O_{42}]^{4-}$ و آنیون سولفات با شش کاتیون دی‌متیل‌آمونیوم[۱] خنثی می‌شود. در این ترکیب، یون‌های دی‌متیل‌آمونیوم در ساختار به عنوان یون مخالف بار مثبت لازم برای خنثی کردن بارهای منفی پلی‌آنیون‌ها را تامین می کنند.

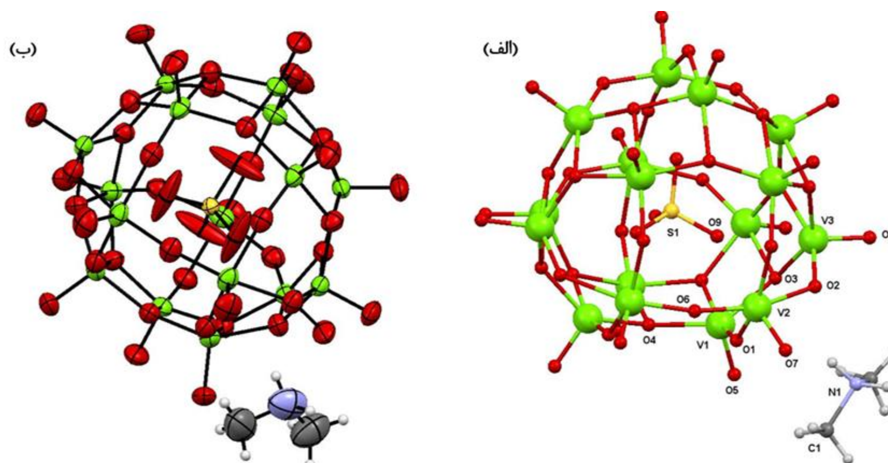
هر پلی‌اکسووانادات از اتصال لبه‌ها و کنج‌های ۱۶ هرم مربعی V^VO_5 ساخته می‌شود. در این هرم مربعی، پیوندهای V–O شامل سه پیوند کمی کوچکتر از ۲ Å، یکی حدود ۱٫۷ Å، و یک پیوند وانادیل (V=O) حدود ۱٫۶ Å هستند. محاسبه پیوندهای لایه ظرفیت خوشه $[V_{16}O_{42}]^{4-}$، همه یون‌های وانادیوم در حالت اکسایشی ۵+ هستند [۱۱].

[۱] دو یون دی متیل آمونیوم درون حفره پلی آنیون از روش فشردگی (اسکویز) تعیین شده‌اند و مکان دقیق آنها مشخص نیست (در فرمول به صورت حلال مشخص شده‌اند).

[DOI: 10.61186/ijcm.31.4.771]

جدول ۱ داده‌های بلوری ترکیب **۱**.

فرمول	$V_{16}O_{42}\cdot SO_4\cdot 4(C_2H_8N)\cdot 2(O)$[حلال]
وزن فرمولی (گرم به مول)	۱۷۹۹٫۴۷
سامانه بلوری	چارگوشی
گروه فضایی	$P4_2/nnm$
دما (کلوین)	۲۹۵
ثابت a (آنگستروم)	۱۳٫۹۱۷۷ (۲)
ثابت c (آنگستروم)	۱۶٫۴۰۷۹ (۵)
حجم یاخته یکه (آنگستروم مکعب)	۳۱۷۸٫۲۵ (۱۳)
تعداد واحد فرمولی در یاخته یکه	۲
ضریب جذب $^{-1}$(میلی‌متر)	۲٫۳۶
اندازه بلور (میلی‌متر مکعب)	۰٫۱۷ × ۰٫۲۲ × ۰٫۲۴
مقدار R_t تعیین شده	۰٫۰۴۸
مقدار WR_t تعیین شده	۱٫۰۱۰
مقدار R_{int} تعیین شده	۰٫۰۳۵
تعداد کل بازتاب اندازه‌گیری شده	۱۹۴۶۴
تعداد بازتاب مستقل	۲۲۱۴
تعداد بازتاب با $[I > 2s(I)]$	۱۵۹۸

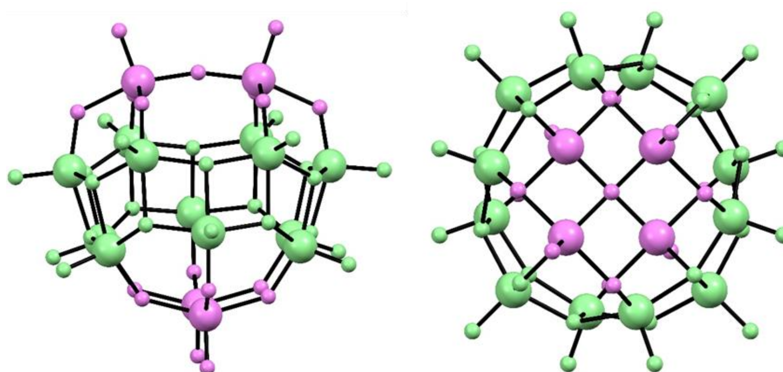


شکل ۱ (الف) نمایش اورتپ ترکیب **۱**، (ب) واحد بی‌تقارنی در این ترکیب با نام‌گذاری اتم‌ها مشخص شده است (مولکول‌های آب برای وضوح بیشتر حذف شده‌اند).

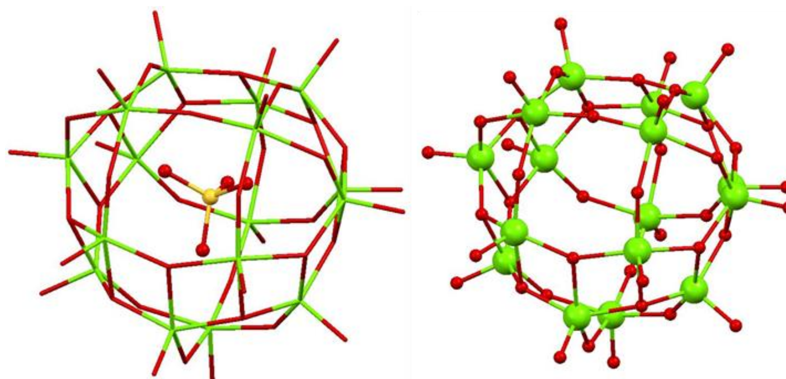
ساختار پلی‌آنیون از دو واحد فرعی ساخته شده است (شکل ۲): یک حلقه ۱۲ عضوی از هرم‌های مربعی که در یک لبه مشترک هستند و دو دوتایی از هرم‌های مربعی که یک آنیون اکسو را به اشتراک می‌گذارند.

هرم‌های مربعی پلی‌اکسووانادات به دست آمده شکلی کروی با ۱۶ پیوند وانادیل پایانی که روی سطح بیرونی توپ قرار دارند را ایجاد می‌کنند. درون هر کره، یک گروه سولفات چار وجهی به دام افتاده است (شکل ۳). ساختار این ترکیب به صورت هسته-پوسته است که آنیون سولفات نقش هسته و آنیون $[V_{16}O_{42}]^{4-}$ نقش پوسته را ایفا می‌کنند.

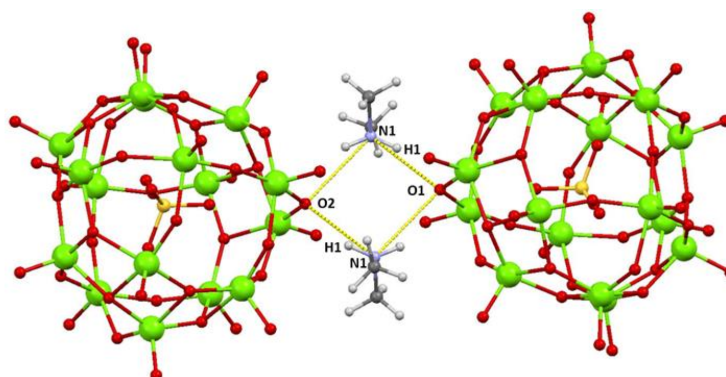
در ساختار سوپرامولکولی این ترکیب، هر کاتیون دی‌متیل‌آمونیوم با پیوندهای هیدروژنی $N1–H1\cdots O1^{i}$ و $N1–H1\cdots O2^{ii}$ (کدهای تقارنی در جدول ارائه شده‌اند) میان دو خوشه پلی‌اکسووانادات پل شده‌اند (شکل ۴). در جدول ۲ جزئیات پیوندهای هیدروژنی آورده شده‌اند.



شکل ۲ نمای $[V_{16}O_{42}]^{4-}$ که دو نوع زیر واحد ساختاری را نشان می‌دهد: حلقه ۱۲ عضوی از وانادیوم که با دو دوپار وانادیوم (بنفش رنگ) پوشانده شده است.



شکل ۳ نمایش کره $[V_{16}O_{42}]^{4-}$. در هر کره، یک گروه سولفات چار وجهی به دام افتاده است.



شکل ۴ پیوندهای هیدروژنی در ساختار ترکیب ۱.

جدول ۲ جزئیات پیوند هیدروژنی ترکیب ۱.

D—H···*A*	*D*—H	H···*A*	*D*···*A*	*D*—H···*A*
N1—H1···O1[i]	0.87 (1)	2.61 (4)	3.385 (2)	150 (6)
N1—H1···O2[ii]	0.87 (1)	2.14 (4)	2.901 (6)	145 (7)

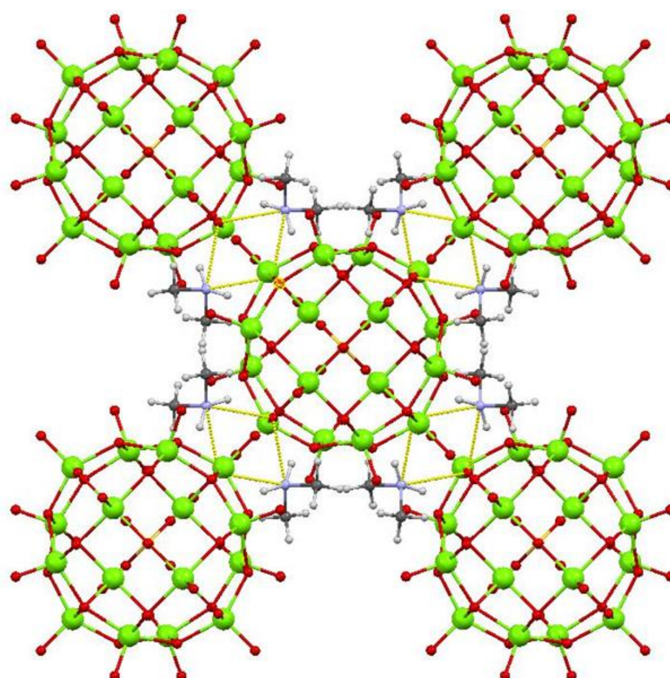
کدهای تقارنی: (i) -*y*+1/2, -*x*+1/2, -*z*+1; (ii) -*x*+1, -*y*, -*z*+1.

هر خوشه از طریق این پیوندهای هیدروژنی به ۴ خوشه دیگر به صورت چاروجهی متصل شده و منجر به رشد چاروجهی ساختار سوپرامولکولی می‌شود (شکل ۵). چنان که در شکل ۶ نشان داده شده است، آنیون سولفات افزون بر هسته در ساختار ترکیب ۱، نقش جهت‌دهی در ساختار سوپرامولکولی را نیز دارد و ساختار سوپرامولکولی در راستای آنیون چاروجهی سولفات رشد می‌کند.

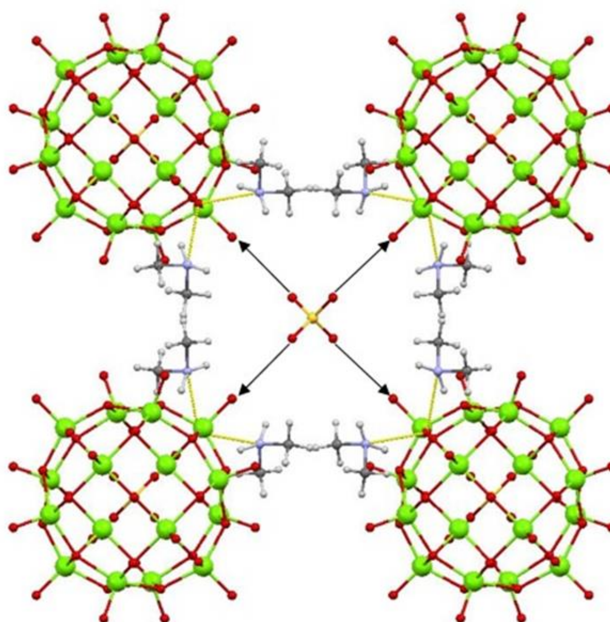
[DOI: 10.61186/ijcm.31.4.771]

برداشت

ترکیب [حلال] $[(CH_3)_2NH_2]_4[V_{16}O_{42}](SO_4).2(O)$ (۱) با روش حلال گرمایی سنتز شده و ساختار بلوری آن به روش پراش پرتو ایکس تعیین گردید. ساختار به دست آمده را می‌توان ساختاری سوپرامولکولی دانست که پایداری خود را از برهم‌کنش‌های غیرکووالانسی بین بخش آنیونی $[V_{16}O_{42}]^{4-}$ و بخش کاتیونی دی‌متیل‌آمونیوم به دست آورده است. در ساختار ترکیب **۱**، آنیون سولفات افزون بر هسته، نقش جهت‌دهنده ساختار سوپرامولکولی را نیز دارد و این ساختار در راستای آنیون چاروجهی سولفات رشد می‌کند. این ترکیب قفسی شکل با ساختار هسته-پوسته امکان کاربردهای مختلف در زمینه کاتالیزگری و زیستی به ویژه به عنوان دارو در درمان بیماری-های میکروبی را داراست [۱۷-۲۰].



شکل ۵ نمایش گسترش ساختاری ترکیب **۱** در اثر پیوندهای هیدروژنی N–H…O.



شکل ۶ نمایش گسترش ساختار در راستای اکسیژن‌های آنیون سولفات.

[DOI: 10.61186/ijcm.31.4.771]

قدردانی

نویسندگان مقاله از دانشگاه تهران به واسطه حمایت مالی در انجام این پژوهش کمال تشکر و قدردانی را دارند.

مراجع

[1] Pearce N., Champness N. R., *"Surface Self‐Assembly of Hydrogen‐Bonded Frameworks."*, Supramolecular Chemistry on Surfaces. (2022) 199-218.

[2] Notash B., *"Synthesis, characterization and crystal structure determination of new coordination polymers of cadmium (II) based on pyridine hydrazide ligands"*, Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy. (2019) 1001-1012.

[3] Ivanov D.M., Bokach N.A., Y.u. Kukushkin V, Frontera A., *"Metal Centers as Nucleophiles: Oxymoron of Halogen Bond‐Involving Crystal Engineering."* Chemistry–A European Journal. (2022) 24-35.

[4] Moghzi F., Soleimannejad J., Emadi H., Janczak J., *"0D to 3D PrIII metal–organic networks crystal engineered for optimal iodine adsorption"*, Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials. (2020) 779-788.

[5] Moghzi F., Soleimannejad J., Sañudo E. V., Janczak J.,*"Dopamine Sensing Based on Ultrathin Fluorescent Metal–Organic Nanosheets"*, ACS Applied Materials & Interfaces. (2020) 44499-44507.

[6] Moghzi F., Soleimannejad J., Janczak J., *"Dual-emitting barium based metal-organic nanosheets as a potential sensor for temperature and anthrax biomarkers"*, Nanotechnology. (2020) 245706-245714.

[7] Dana F., Soleimannejad J., Moghzi F., Taherzade S. D., Janczak J., *"A new stable and reusable nanoscale Cu (II) coordination polymer as an efficient dye adsorbent "*, Inorganica Chimica Acta. (2020) 119716.

[8] Dolbecq A., Dumas E., Mayer CR., Mialane P., *"Hybrid organic−inorganic polyoxometalate compounds: from structural diversity to applications"*, *Chemical reviews* 110 (2010) 6009-6048.

[9] Aureliano M., Gumerova NI., Sciortino G., Garribba E., Rompel A., Crans DC. *"Polyoxovanadates with emerging biomedical activities"*, Coordination Chemistry Reviews. (2021) p.214143.

[10] Omwoma S., Gore CT., Ji Y., Hu C., Song YF., *"Environmentally benign polyoxometalate materials"*, Coordination Chemistry Reviews. (2015) 17-29.

[11] Moghzi F., Solemannejad J., *"Nanoscale synthesis of polyoxovanadate organic-inorganic hybrid for naked-eye dopamine detection."* Nanochemistry Research. (2021) 1-8.

[12] Farzaneh F., Moghzi F., *"Investigation of the catalytic behavior of a Cu coordination polymer capped polyoxometalate as an oxidation catalyst"* Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. (2016) 175-185.

[13] Bijelic A., Aureliano M., Rompel A. *"Polyoxometalates as potential next‐generation metallodrugs in the combat against cancer"*, Angewandte Chemie International Edition. (2019) 2980-2999.

[14] Yamase T., *"Polyoxometalates active against tumors, viruses, and bacteria. Biomedical inorganic polymers"*, (2013) 65-116.

[15] Rehder D., *"Implications of vanadium in technical applications and pharmaceutical issues"*, *Inorganica Chimica Acta* (2017) 378-389.

[16] Monakhov KY., Bensch W., Kögerler P. *"Semimetal-functionalised polyoxovanadates"*, Chemical Society Reviews. (2015) 43-83.

[17] Marrot J., Barthelet K., Simonnet C., Riou D. *"Synthesis and structure determination of a new ball-shaped polyoxovanadate with a hexadecanuclear core"*, Comptes Rendus Chimie. (2005) 971-976.

[18] Wang S-S., Yang G-Y., *"Recent Advances in Polyoxometalate-Catalyzed Reactions"*, Chemical Reviews. (2015) 4893–4962.

[19] Rhule J. T., Hill C. L., Judd D. A., Schinazi R. F., *"Polyoxometalates in Medicine"*, Chemical Reviews. (1998) 327–358.

[20] Pessoa J. C, Etcheverry S., Gambino D. *"Vanadium compounds in medicine"*, Coordination Chemistry Reviews. (2015) 24-48.

[DOI: 10.61186/ijcm.31.4.771]